

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-289461

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月29日

C 04 B 35/16

A

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全9頁)

⑮ 発明の名称 稠密コーディエライト焼結体の製造方法

⑯ 特 願 平2-41395

⑰ 出 願 平2(1990)2月23日

優先権主張 ⑱ 1989年2月25日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 39 05 895.6

㉑ 発 明 者 ヴォルフガング、ゼマール  
ドイツ連邦共和国、デュー 6500 マインツ 42、アルフレッド・デューブリン シュトラッセ 35

㉒ 発 明 者 ヴォルフガング、バンホルスト  
ドイツ連邦共和国、デュー 6500 マインツ、ラウテレンシュトラッセ 46

㉓ 出 願 人 カールツアイスース・ティフツング  
ドイツ連邦共和国、デュー 7920 ハイデンハイム、アン、デル、ブレンツ (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 米原 正章 外2名

## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

稠密コーディエライト焼結体の製造方法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) コーディエライト粉を圧縮して生糸地成形品とし、さらに1400℃までの最終焼結温度における焼結工程で凝縮する方法において、殆んど化学量論的な粒子組成を有する粒径が3μm未満のコーディエライト粉を圧縮して相対密度が少なくとも0.67の生糸地成形品とし、800℃の温度で開始して、最終焼結温度に到達するまで5K/分未満の温度上昇率(加熱速度)で焼結して相対密度が0.99以上になるまでにすることを特徴とする稠密コーディエライト焼結体の製造方法。

(2) 原料コーディエライトガラスの結晶化による結晶性コーディエライトを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

(3) コーディエライト粉がガラス質であることを特徴とする請求項1記載の方法。

(4) 4K/分未満の加熱速度で焼結を行なうことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

(5) 0.75の相対密度に到達したときにのみ5K/分未満の加熱速度で焼結を行なうことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

(6) 結晶性コーディエライト粉を使用した場合に、1100℃の温度においてだけ5K/分未満あるいは4K/分未満の加熱速度で焼結を開始することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の方法。

(7) 1300℃～1360℃の最終焼結温度まで焼結を行なうことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の方法。

(8) コーディエライト粉の90重量%が1.5μm未満の粒径を有し、また粉末の50重量%が1μm未満の粒径を有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

(9) コーディエライト粉が、3μm以下の粒径

## 特開平2-289461(2)

の  $ZrO_2$  粉を50重量%まで含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の方法。

(10)  $ZrO_2$  粉が0.1  $\mu m$ 未満の微結晶粒徑を有することを特徴とする請求項9記載の方法。

(11)焼結温度に到達した時に、試料をこの温度にさらに4時間までの間、特に1時間までの間維持することを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の方法。

## 3.発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、側密コーディエライト焼結体の製造方法に関し、さらに詳しくは、コーディエライト粉を圧縮して生密地成形品とし、さらに1400℃までの最終焼結温度における焼結工程で凝縮する側密コーディエライト焼結体の製造方法に関する。

## (従来の技術と発明が解決しようとする課題)

化学量論的な結晶性コーディエライト ( $2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$ ) は、密度が

ている構成部分であることである。しかしながら、側密焼結体の製造は、これまで化学量論的コーディエライトの低い焼結活性によってかなりな程度限定されてきたので、望ましい結果を得るためには別の追加の対策を講じなければならない。この点に関しては、以下の方策を挙げることができる。即ち、焼結補助剤あるいは添加剤の導入(米国特許明細書第4,495,300号/米国特許明細書第4,745,092号)、あるいは化学的に変性したコーディエライトを焼結してガラス質にし、次いでそれを結晶化することの可能性(ラビノヴィッチ、イー、エム、(Rabinovich, E.M.):「焼結によって製造したコーディエライトガラスセラミックス」、アドヴァンシス・イン・セラミックス(Advances in Ceramics)、第4巻アメリカンセラミックスソサイエティ(American Ceramics Society)1982年、327-333頁)であるが、いずれの場合にも、高温での使用に限られている上に、強度増大がわずかのみである。

小さく、熱膨張率が小さく、さらに熱伝導率と電気伝導率が小さい。同時に、強度の低下は1000℃以上の温度でのみ起り始める。そのような性質を組合わせて有しているために、コーディエライトは、他のセラミック材料では部分的にしか満たされないか、あるいは全く満足されないある種の技術的な諸問題の解決に寄与することができ、あるいは要求基準に合致することができるので、コーディエライトはそれ自体でセラミック材料の分野で注目すべき地位を保持してきた。そこで、コーディエライトは、自動車の排気ガス浄化における触媒担体として、あるいは電気工学における基体材料として、広く使用されてきた。しかしながら、この材料の強度と破壊靱性とが小さいために、荷重負荷機能を有する構成部分として使用することはこれまで失敗に終わってきた。

機械的性質を改良するための1つの前提条件は、殆んど気孔のない成形品、あるいは重大な破壊開始作用のない微細な気孔が均一に分布し

純粋な化学量論的コーディエライトを焼結して高密度にすることは、これまで常に失敗してきた(米国特許明細書第3,926,648号)、またそれは例えば、米国特許明細書第4,745,092号第1欄第40行目にも明瞭に強調されている。引用した特許の開示範囲内で行なった試験では、「比較試験1」、密度0.96のコーディエライト製品が得られただけである。米国特許明細書第4,540,621号には、焼結方法によってコーディエライトから基体材料を製造することが記載されているが、その焼結はシール用ガスあるいは還元性雰囲気の中で行なって、同時に施される金属層の酸化を避けるようにしなければならない。

これに関連して、製造された複合系の破壊強さと破壊靱性との増大は、コーディエライトマトリックスよりも高い弾性率と強度とを有する第2の相(強化用成分)を分散することによって得られることも公知である。特に、強化用成分として  $ZrO_2$  粒を使用することが公知である

## 特開平2-289461(3)

が、それは粒径の適当な選択および適切な安定剤添加による追加の強化機構として、亀裂先端の進行領域における  $ZrO_2$  の正方晶系から単斜晶系への相変換を行なうという付加的可能性があるからである（ドイツ公開公報第3,445,765号）。

ニースゼリイ、ケイ。（Nieszczyk, K.）、ワイスコプフ、ケイ、エル。（Weiskopf, K.L.）、ペツォウ、ジイ。（Pelzow, G.）、パンホルスト、グブリュ。（Pannhorst, V.）、「種々の量のジルコニアを有するコーディエライトの焼結と強化」；ビィ、ヴィンセンジニ（P. Vincenzini）（編者）、ハイテックセラミックス（High Tech Ceramics）；マテリアルズサイエンスモノグラフ 38A（Materials Science Monograph 38A）、アムステルダム、エルセヴィア（Elsevier）1987、841-849 頁に所載、およびハウスマン、ケイ。（Hausmann, K.）「微分散の  $ZrO_2$  粒の混合によるコーディエライトマトリックスの焼結挙動と機械的性質の改良」、シ

ュツツガルト大学博士論文（1988）から、粉砕によって種々のコーディエライト/ $ZrO_2$  混合比を製造することは公知である。しかしながら、直径  $2 \sim 3 \mu m$  の粉砕ボールを使用すると、記載された条件の下で  $1.5 \mu m$  未満が  $90\%$  の粒径を得ることはできない。このためにはかなり小さな粉砕ボール（例えば直径  $1.5 \mu m$  未満）が必要である。顕微鏡写真で測定され指示された粒径分布は真の粒径分布を示していないが、それは粒子のランダムに分布した断面のみが測定されているからである。この方法では、粒子の最大径は比較的稀にしか測定されない。このことから、真の粒径は測定値よりもかなり大きいということになる。

これらの混合物の冷間等静圧成形（アイソスタティックプレス）によって製造された理論密度の  $65\%$  という未焼（グリーン）密度は、少なくとも  $10 K$ /分の昇温速度で到達される焼結後に得られる最終密度  $0.97$  が示された下限であるように、かなり低いものである。 $10 K$

/分未満の昇温速度では、著しく気孔の多い製品が得られる。相対密度  $0.95$  が、純粋な未強化結晶性化学量論的コーディエライトの焼結に対する最大値として報告されている。

なかんずくドイツ公開公報第3,445,765号には、コーディエライト/ $ZrO_2$  粉末混合物成形品の焼結が記載されている。高密度値と高曲げ破壊強さ値（ $220 \sim 310 N/mm^2$ ）を得るために、冷間アイソスタティックプレス成形品を  $Si$  含有雰囲気中、 $900 \sim 1400^\circ C$  の温度で焼結している。対照してみると、空気中だけで焼結した成形品は、著しく低い密度と曲げ引張り強さを示す。空気中で焼結したコーディエライトの強度の値として、 $150 N/mm^2$  未満の値が報告されている。

$ZrO_2$   $30$  容積%に相当する酸化ジルコニウム  $51$  重量%以上と、化学量論的コーディエライトとの粉末混合物を製造するためには（トラヴィツキ、エヌ、エイ。（Travitzky, N.A.）ら：「コーディエライト- $ZrO_2$  二元複合体

の微細構造と機械的性質」、ドイツ窯業協会（DKG）進捗報告：材料、方法、応用、第2巻、第3号、1986/87年、51-58頁）、相当する粉末混合物を磁砕機で粉砕し、乾燥して最後に  $3,000$  バール（bar）で冷間アイソスタティックプレス成形する。かくして製造された生薬地成形品を焼成するには、約  $10^\circ C$ /分の焼結速度と  $1400^\circ C$  の最高最終温度とが同様に推奨される。この焼結工程の結果として、 $1 \sim 3 \mu m$  の粒径を有する構造が焼結体の中に存在する。最大強度は、 $200 \sim 270 N/mm^2$  である。

ヨーロッパ特許出願公開第0,255,023号には、 $P_2O_5$  と  $B_2O_3$  とによって化学的に変性された非化学量論的なコーディエライトの使用が記載されているが、それは  $ZrO_2$  粒によって強化されているものである。コーディエライトを化学的に変性することによって焼結区間が広がり、またコーディエライトの結晶化が抑えられるので、コーディエライトをガラス質状態

## 特開平2-289461(4)

で焼結することができる。しかしながら、ここにおいてもまた得られる強度が、特に比較的高温において満足できないものである。

不活性雰囲気中、1400℃～1800℃の温度における焼結によって、窒化ケイ素とコーディエライトとから複合製品を製造することは、米国特許明細書第4,542,109号に記載されている。窒化ケイ素中に焼結補助剤として導入されたコーディエライト成分は、この場合粉末として予め混合された所望の個々の酸化物成分から、焼結工程中に初めてその場で生成されるものである。この場合、コーディエライトの生成は中間相を介して起こり、少量の $ZrO_2$ が存在しさえすれば個々の反応は十分急速に進行する。この公報では、ホットプレス成形品についてだけ強度の値を報告している。それ故に、例えば、コーディエライト約40容積%の成形品は、 $200N/mm^2 \sim 300N/mm^2$ の強度を有する。加圧しないで焼結した複合製品の強度が常にかかなり低いものであることには触れられてい

ない。

従って、本発明の目的は、その方法が特に大容量のコーディエライト製品を製造するに適しており、また焼結工程が圧力なしに行なわれ、さらに空気中での焼結が可能な0.99以上の相対密度を有する稠密コーディエライト焼結体の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明によれば、コーディエライト粉を圧縮して生業地成形品とし、さらに1400℃までの最終焼結温度における焼結工程で凝縮する方法において、殆んど化学量論的な粒子組成を有する粒径が $3\mu m$ 未満のコーディエライト粉を圧縮して相対密度が少なくとも0.67の生業地成形品とし、800℃の温度で開始して、最終焼結温度に到達するまで5K/分未満の温度上昇率（加熱速度）で焼結して相対密度が0.99以上になるまでにすることを特徴とする稠密コーディエライト焼結体の製造方法が提供される。

〔発明の作用・効果および態様〕

使用されるコーディエライト粉は、殆んど化学量論的な組成のコーディエライト粒より成る。即ち、コーディエライト粒はすべて殆んど化学量論的な組成を有するということであって、大量の粒子全体に対して統計的にだけ化学量論的な組成が当てはまるという、これまでに公知の多くの方法とは対照的である。そのような粉末は、ガラス相を経由して適切に製造されるが、それはこの場合には特に均一な混合物が得られるからである。ガラス相を経由するコーディエライトの製造は十分に公知であって、例えばドイツ特許明細書第2,517,743号の実施例2、あるいは米国特許明細書第3,849,145号に記載されている。何よりも原料および融解するつばによって決まる少量の不純物を別にすれば、製造されたコーディエライト粉の品質は、原材料の融解とそれに続く攪拌による均一化とによって達成される容積全体に亘るコーディエライト溶融物の均一な組成によって決定される。溶融によって、

溶融状態における濃度勾配は水平になる。コーディエライトの均等な品質は、コーディエライト材料の製造に通常使用されているような、個々の成分を混合し、統いて高温で固相反応を行なわせることによって得ることはできない。それ自体公知のソル/ゲルプロセスも、高品質コーディエライト粉を製造するのに使用することができる。

かくして製造されたコーディエライトを、次に粉砕して $3\mu m$ 未満の粒径を有し、粉末の約90重量%が $1.5\mu m$ 未満の粒径を有する粉末にする。 $3\mu m$ 以上の粒径では、低密度で低強度の焼結体となる。

コーディエライト粉は、粒径 $3\mu m$ 以下の $ZrO_2$ 粉を50重量%まで含有することができる。 $0.1\mu m$ 未満の微結晶粒径の市販の高純度二酸化ジルコニウム粉をコーディエライト粉と混合し、粉砕するのが好適である。二酸化ジルコニウムは、それ自体公知のようにして、コーディエライト製品をさらに強化するのに供

## 特開平2-289461(5)

する。驚くべきことには、従来の方法では二酸化ジルコニウム含有量30重量%以上において強度が増さないかあるいは強度が減少することが分っているのに対して、50重量%までの二酸化ジルコニウム含有量によって、製品の強度が増すことが発見された。特に、強化用に二酸化ジルコニウム粉を使用する場合には、できるだけ微粒のコーディエライト粉を使用するのが好適である。コーディエライト粉が細かければ細かい程、連続してゆく亀裂が均一に分布した強化用の二酸化ジルコニウム成分に益々頻繁に突き当たり、即ち強化効果がますます大きくなる。

かくして得られた粉末あるいは粉末混合物を次に圧縮して、少なくとも0.67の相対密度を有する生業地成形品とする。もしこの末焼密度が得られないと、十分な強度を有する製品を最早得ることはできなくなる。粉末は一軸的に予備加圧してからプラスチックの弾性外被の中で冷間アイソスタティックプレス成形するか、

あるいはプラスチックの（例えばシリコーンゴムの）弾性外被を直接充填してから冷間アイソスタティックプレス成形するかのいずれかを行なう。

たとえ適当な圧縮補助剤（結合剤及び潤滑剤）例えばステアリン酸マグネシウム、カルボワックス、アミドワックスなどの添加が高い末焼密度を得るのに役立ち、あるいは冷間アイソスタティックプレス成形後に生業地成形品を機械加工するのに好適な効果が得られるとしても、圧縮補助剤（結合剤および潤滑剤）の添加は圧縮成形に対しては必要ではない。

さらに圧密するために、冷間アイソスタティックプレス成形品を焼結工程に付する。不活性ガス、真空あるいは珪素含有雰囲気のような公知の焼結用雰囲気を焼結用雰囲気として使用することができるけれども、空気が焼結用雰囲気として好適である。焼結は、800℃の生業地成形品の開始温度から、ある昇温速度（5 K/分未満の加熱速度）で最終焼結温度に達するま

で行なう。加熱速度が大きいと焼結過程が加速されることになり、即ち焼結速度（単位時間当たりの密度の変化に等しい）が大きくなり、そしてこれに関連して、焼結体の中に気孔が混在することになる。特に大容積の焼結体においては、このことは特に著しい障害であるが、それは成形される材料の熱伝導率が小さいために、これらの焼結体の中に際立った温度分布が生ずるからである。加熱速度が大きいと、この際立った温度分布によって、焼結体の内部にかなりの気孔容積が生ずるばかりでなく熱応力も生じ、それによって比較的大きな製品の焼結中に亀裂の割合がかなり増加する。4 K/分未満、特に1 K/分～4 K/分の加熱速度が好適であるが、それはこの範囲において、なお満足できる所要時間で良好な焼結体が得られるからである。さらに、驚くべきことには5 K/分未満の小さい加熱速度によっても、通常の温度よりも著しく低い最終焼結温度にすることができる。加熱速度は0.5 K/分未満であってはならないが、

それは一方では焼結時間が急激に増加し、他方では高温領域に不当に長く滞留することによって望ましくない反応が起こる危険性があるからである。

低い加熱速度は、800℃の焼結温度において適用し始めるべきである。800℃の温度限界は、もしまだガラス質状態にあるコーディエライト粉を使用するならば、何よりも堅持しなければならない。十分に結晶化しているコーディエライト粉の場合には、小さい加熱速度は1000℃の温度からだけ堅持しなければならない。一般に、指示した温度区間の中で小さい加熱速度を堅持することは、製品の相対密度が0.75まで上ってしまうまでは必要ではない。特に大量生産においては、この事実に対する手加減は生産工程の短縮につなげることができる。

ガラス質粉末からの未強化コージエライト製品の製造においては、1050℃の最終温度で十分である。もし結晶性コーディエライト粉を使用すると、それ自体公知のやり方で最終焼結

## 特開平2-289461(6)

温度は1400℃までにすることができる。しかしながら、1300℃～1360℃の最終焼結温度が好適である。この温度は、一般に使用される1400℃の最終焼結温度よりも著しく低くて、省エネルギー、焼結時間の短縮およびより安価な焼結炉を使用できるという利点を有するだけでなく、特にもしコーディエライトと二酸化ジルコニウムとの粉末混合物を使用するならば、以下に記載するさらに進んだ体系的な利点をも有する。

最終焼結温度に到達して後に、焼結される製品は、それ自体公知のように、さらに4時間までの間この温度に維持されて、さらに成形が進むようにすることもできる。本発明による焼結方法においては、2時間以下、特に0～1時間の保持時間で一般に十分である。

もしその後の保持時間が適切であるならば、焼結体が0.99あるいはそれ以上の相対密度に達した時に、希望する最終焼結温度に到達したことになる。本発明による方法においては、

タリット粒径)を有する粉末が好適である。そのような微結晶粒径を有する $ZrO_2$ 粉は市販されている。純粋な $ZrO_2$ 粉、および $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ の少量の添加によってそれ自体公知なようにして正方晶系のおよび/または立方晶系的に安定化した $ZrO_2$ 粉の双方を使用することができる。

しかしながら、最終焼結温度は選択した加熱速度だけによって決まるのではなくて、もしコーディエライト粉と二酸化ジルコニウム粉との混合物が使用されるならば、これら2つの物質の混合割合によっても、また程度はそれよりも小さいけれども、使用される二酸化ジルコニウム粉の性質によっても、例えば二酸化ジルコニウム粉が安定化されているかあるいは安定化されていないかによって、さらには二酸化ジルコニウム粉の粒径によっても決まる。最適最終焼結温度は、当業者ならば誰でも2, 3の実験によって、例えば市販の焼結膨脹計を使って、容易に決定することができる。

この最終温度は未強化ガラス質コーディエライト製品に対して1050℃であり、またもし結晶性粉末を使用するならば1300℃～1360℃で、特に1300℃～1350℃である。加熱速度が小さいと、最終温度は指示した範囲の低い方の部分にあり、また加熱速度が大きくなると、最終温度はより高い値に上昇する。良好な結果は、例えば、1K/分の加熱速度で1300℃の最終温度と1時間の保持時間で得られるのに対して、1350℃の最終温度と同様に1時間の保持時間とが、3K/分の加熱速度においては良好である。それ自体公知のように、最終焼結体の機械的性質を改良するために、コーディエライト粉は $ZrO_2$ 粒を含有することもできる。50重量%までの含有量の $ZrO_2$ 粉は、強度を増大させることができる。 $ZrO_2$ 粉の粒径は、約3 $\mu m$ あるいはそれ以下でなければならない。この場合、0.1 $\mu m$ 未満の微結晶粒径を有する純 $ZrO_2$ 粉末、特に0.06 $\mu m$ ～0.02 $\mu m$ の範囲の微結晶粒径(クリス

最高最終温度と保持時間とは、複合製品中に生成される微細構造の型にも効果を及ぼす。最終温度が低いと、混合された二酸化ジルコニウム粉は、0.1～0.25 $\mu m$ の微結晶粒径をもち、コーディエライト粒界に沿って網目状構造を形成する。このことから、当初に導入された二酸化ジルコニウム微結晶は、一緒に焼結されたということになる。最終温度が高くなり、また保持時間が長くなると、二酸化ジルコニウム粒の生長が促進され、最終的には1 $\mu m$ までの大きさの個々の粒子として、コーディエライト粒の間に殆んど規則的な間隔で均一に分布するまでになる。

温度と時間の関数としての二酸化ジルコニウム微結晶の生長速度の知識を使用すると、二酸化ジルコニウムの最大粒径を制御された様式で調整することができる。

当該分野で現在行なわれているように、高い最終温度と長い保持時間とでの焼結においては、コーディエライトと酸化ジルコニウムとの間の

## 特開平2-289461 (7)

反応が次第に度を増して開始され、ケイ酸ジルコニウムとスピネルとが生成されて次第に強度が失われるようになるが、それは強化用成分である酸化ジルコニウムが消費されるからであることは注意されるべきである。この反応は、1 K/分の加熱速度で1400℃まで加熱した試料について観察することができる。最終焼結温度を1300℃～1360℃の好適な範囲にした試料では、そのような反応を検出することはできなかったが、その理由は最終温度が著しく低いからである。

達成される機械的強さの値は、製造方法を評価するための1つの重要な規準である。この場合、強さの値は最終焼結体の気孔率と、混合した二酸化ジルコニウム粒の大きさととの両方によって影響される。気孔容積が小さければ小さい程、材料中の欠陥の数は少なくなり、得られる強度は大きくなる。以前の経験から、強化機構は二酸化ジルコニウム粒の大きさが増すにつれて得られるということも示された。拡散に支配

される二酸化ジルコニウム粒の生長過程は、最終温度が高くなりまた保持時間が長くなると明確に影響されるので、最終温度を高くした保持時間を長くすることは強度が増すことに関係する。しかしながら、温度を高くした保持時間を長くすると、コーディエライトと二酸化ジルコニウムとの間の例えばケイ酸ジルコニウムを生成する段階的反応もまた観察され、そしてこれが強度を低下させるようになることを注意しなければならない。

二酸化ジルコニウム含有量を増すことは、また焼結された粒子の強度を増すことにも関係する。ここで驚くべきことは、現在の知識によることとは反対に、本発明によって製造された試料で、著しい強度の増加が40重量%以上の二酸化ジルコニウム粉含有量においてもなお起こるということである。

本発明によって達成される利点は、なによりも、高強度のコーディエライト焼結体あるいはコーディエライト/二酸化ジルコニウム焼結体

が、簡単な手段によって製造できるということである。加熱速度が小さいことによって、大容量の焼結体さえも製造することができ、しかもその場合、焼結中に、発生する熱応力によって製品が損傷するかもしれないということ、あるいは焼結体の内部が過度に多孔性のままであるかもしれないということを中心する必要はない。加熱速度を小さくすることによって可能になった比較的低い最終焼結温度によって、コーディエライトとの二酸化ジルコニウムの有害な反応を殆んど起こらないようにすることができる。さらに、最終焼結温度と、最終焼結温度における保持時間とを適当に選ぶことによって、焼結体中の二酸化ジルコニウム微結晶の粒径あるいは生長を、制御された様式で左右することができる。

## 〔実施例〕

以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細にかつ具体的に説明するが、本発明が下記実施例により限定されるものでないことはもと

よりである。

## 実施例1.

コーディエライト粉あるいはコーディエライトと二酸化ジルコニウムの粉末混合物を、粉砕容器が硬質磁器より成りまた粉砕ボールと攪拌機とが85/12重量%の $Al_2O_3/SiO_2$ より成るアトリクションミル中で、イソプロパノールを粉砕液として使用して、数時間粉砕した。粉砕後、粉砕されたスリップをおだやかな条件で乾燥し、最大粒径を測定した。漸次的な結果として、約30%までのコーディエライトが粉砕工程の結果として結晶性相からガラス質即ち無定形相に変換したことが分った。粉末から100バール(b a r)で長方形のブロックを最初に予備成形し、次にこれを6000バールで冷間アイソスタティックプレス成形して、相対密度(未焼密度)の大きい生業地成形品にした。次に生業地成形品をアルミナマッフルで囲み、室炉中3 K/分で800℃乃至1350℃の焼結区間で焼結した。時間が割り当てられ

## 特開平2-289461(8)

ていれば、焼結に続けて保持時間も取った。かくして製造した焼結体を加工して大きさ3.5×4.5×5.0mm<sup>3</sup>(sic)の曲げ試験棒とし、試験機で三点曲げ試験を行った。この場合、支点間距離は4.0mmであった。結果は表にまとめてある。

## 実施例2.

実施例1におけるような混合物を、硬質プラスチックを被覆した粉砕容器と、攪拌装置とを備えた攪拌ボールミル中の循環粉砕で16時間粉砕した。使用した粉砕液は、水90重量%とイソプロパノール10重量%との混合物であった。使用した粉砕体は直径約0.6~1mmのアルミナボールであった。粉砕工程後、懸濁液をおだやかな条件の下で凍結乾燥によって乾燥し、実施例1と同じようにさらに処理した。結果は同じく表にまとめてある。

## 実施例3.

化学量論的なコーディエライトの組成に近い組成( $\text{SiO}_2$ 約50.5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

約34.3重量%、 $\text{MgO}$ 約14.2重量%)を有し、99%が60 $\mu\text{m}$ 未満の結晶性粉末に、実施例1に記載した製造方法を適用した。

焼結体は0.99以上の相対密度を有していた。曲げ強さの値は、添付の表から分かる(試験1)。

## 実施例4.

実施例1に記載したようにして、ガラス質の化学量論的コーディエライト(粒径は99%が40 $\mu\text{m}$ (sic)未満)と $\text{Y}_2\text{O}_3$ で安定化した酸化ジルコニウム30重量%との混合物から、冷間成形した生薬地成形品を製造した。1つの生薬地成形品を、2.5K/分で800乃至1400℃の焼結区間で加熱し、最終温度に到達してから、炉のスイッチを切って冷却した。

800乃至900℃で、試料はガラス質状態で焼結されて相対密度は0.68から0.80になり、コーディエライトの結晶化によって焼結工程は終わる。ここで結晶性になった製品の密度は、900乃至1200℃の間では殆んど

一定のままに止っている。1400℃までさらに加熱し、引続いて冷却すると、相対密度約0.995の焼結体が室温で存在している。

## 実施例5.

実施例3による組成を有するガラス質、即ち無定形の粉末(99%が40 $\mu\text{m}$ 未満)に、実施例1に記載した粉砕と乾燥の処理を行なった。

ふるい分けした後、粉砕した材料をシリコンゴム型で6000パールの圧力下でアイソスタティックプレス成形して円筒形とした。生薬地成形品を次に10℃/分で加熱して500℃にし、この温度に30分間保ち、最後に4.5K/分で加熱して1050℃にし、次いで室温に冷却した。この方法で焼結した製品は、0.99以上の相対密度を示した。

試験№1乃至5、11および12は実施例1によって行ない、試験№6乃至10は実施例2によって行った。試料はすべて、粉末混合物の粒子の90%が1.3 $\mu\text{m}$ より小さい粒度分布を示している。50%値は1 $\mu\text{m}$ より小さいか

あるいは等しい。800℃で開始した複合製品の焼結に対して選んだ加熱速度は、常に3K/分であった。得られた最終密度は常に相対密度0.99以上であった。コーディエライトを強化するために、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3モル%で安定化した二酸化ジルコニウムを例外なしに使用した。表に示してある曲げ強さの平均は、各々の場合に6本の曲げ試験棒についての測定に基づいている。



特開平2-289461(9)

表

試験 No.	5-7(x54)/2rO <sub>2</sub>	末焼密度 (%)	最終温度 (℃)	保持時間 (時間)	強度 平均/最大 (N/mm <sup>2</sup> )
	重量比 (%)				
1	100/0	70	1350	1	170/195
2	90/10	70	1350	1	217/248
3	70/30	70	1350	1	245/287
4	60/40	71	1350	1	297/308
5	50/50	71	1350	1	309/346
6	70/30	70	1350	0	288/322
7	70/30	70	1350	1	271/300
8	70/30	69	1350	2	279/287
9	70/30	69	1350	3	259/291
10	70/30	70	1360	1	273/290
11	70/30*	73	1350	1	236/269
12	60/40*	73	1350	1	305/319

\* 安定化していないZrO<sub>2</sub>